

## <報文>高レベル放射性廃液の脱硝ならびにCs, Srの分離におけるフッ素イオンの影響

著者	三村 均, 稲野 昌利, 秋葉 健一, 菅野 卓治
雑誌名	東北大学選鉱製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	39
号	2
ページ	85-94
発行年	1984-02-29
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/32843">http://hdl.handle.net/10097/32843</a>

# 高レベル放射性廃液の脱硝ならびに Cs, Sr の 分離におけるフッ素イオンの影響

三 村 均\* 稲 野 昌 利\*\*  
秋 葉 健 一\* 菅 野 卓 治\*

Effects of Fluoride Ion on Denitration of High-Level Radioactive Liquid Waste and Separation of Cesium and Strontium. By Hitoshi MIMURA, Masatoshi INANO, Kenichi AKIBA and Takuji KANNO

The effects of HF have been studied on the denitration process of high-level radioactive liquid waste and on the separation of Cs and Sr with zeolite from the denitrated waste solutions. In the denitration process, the addition of HF up to 0.1M gave no effect on the residual nitrate concentration, pH and the residual fluoride concentration, while further addition of HF more than 0.1M resulted in the decrease of the residual nitrate concentration and pH.

Zeolite A was stable in HF solution less than 0.1M, but it was completely destroyed with the formation of chiolite ( $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ ) in the case more than 1M HF. Synthetic mordenite was stable up to 1M HF, but mordenite structure was completely destroyed in the HF ( $>3\text{M}$ ) solution. The distribution coefficient ( $K_d$ ) of Cs for mordenite and zeolite A markedly decreased with increase in HF concentration more than  $10^{-3}\text{M}$ . The  $K_d$  value of Sr for zeolite A and mordenite showed the lowest value at  $10^{-2}\text{M}$  HF and increased by further addition of HF owing to the formation of  $\text{SrF}_2$  precipitate.

(Received November 10, 1983)

## 1. 緒 言

原子力エネルギー開発において、核燃料を多様化しておくことは、資源確保のうえからきわめて重要な問題である。さらに核拡散防止からも、トリウム系燃料を用いる原子炉の開発は重要であり、わが国ではトリウム系燃料サイクルを完成させるための基礎研究が積極的に進められている。この研究はそのダウンストリーム研究の一環として、高レベル放射性廃液処理法開発の基礎研究として進められたものである。

トリウム系燃料の再処理において、固体燃料の場合には燃料の化学形がどのようなものであっても、酸化物の形に転換されたのちに溶解されるものと考えられている。酸化トリウムは一般にきわめて溶解しにくく、酸化トリウム燃料の溶解に際しては、触媒としてフッ素イオンを添加して溶解を促進させることが必要で、そのため高レベル廃液にも少量のフッ素イオンが混入する。高レベル廃液処理に群分離法を適用する場合には、脱硝工程におけるフッ素の影響、さらにゼオライトによる Cs, Sr の捕集に対するフッ素イオンの影響をあらかじめ検討しておくことが必要である。

## 2. 実 験

### (1) 模擬高レベル廃液の脱硝

Table 1 に示す組成の15成分系模擬高レベル廃液を調製し<sup>1)</sup>、硝酸分解の有機還元剤としては

選鉱製錬研究所報告 第896号 昭和58年9月 日本原子力学会秋の分科会にて発表

\*東北大学選鉱製錬研究所

\*\*東北大学工学部学生(現動力炉・核燃料開発事業団)

1) Kubota, M.; Fukase, T.: J. Nucl. Sci. Tech., **17** (1980), 783.

Table 1 Composition of the high-level liquid wastes.

	Synthetic waste		Synthetic waste
H <sup>+</sup>	2.0 (mol/l)	Rb	0.0074
Na	0.076	Sr	0.0165
Cr	0.0091	Zr	0.069
Fe	0.038	Mo	0.069
Ni	0.0060	Ru	0.034
NO <sub>3</sub>	3.03	Rh	0.0080
		Pd	0.018
		Te	0.0068
		Cs	0.0371
		Ba	0.0207
		La	0.127

ギ酸を使用した<sup>2)~5)</sup>。脱硝装置の概略を Fig.1 に示した。すなわち、還流冷却器をとりつけたテフロン製三角フラスコに、上記模擬廃液を 50ml 入れ加熱沸騰させる。触媒として 0.5M NaNO<sub>2</sub> 溶液 5ml を流速 2.3ml/min. で添加後、還元剤である 25N HCOOH を 0.4ml/min. の速度で添加し、6 時間脱硝した。実験は [HCOOH]/[HNO<sub>3</sub>] 比を 1.0~2.75 として行った。共存フッ素イオンはフッ化水素酸で 10<sup>-4</sup>~1M まで変化させ、脱硝後の pH、残留各種イオン濃度、残留酸濃度および脱硝時の発生ガス流量等を測定した。残留するフッ素イオンおよび硝酸イオン濃度はイオン電極法により測定し、残留酸濃度は pH メータを使用して、0.1N NaOH 溶液で中和滴定することにより求めた。

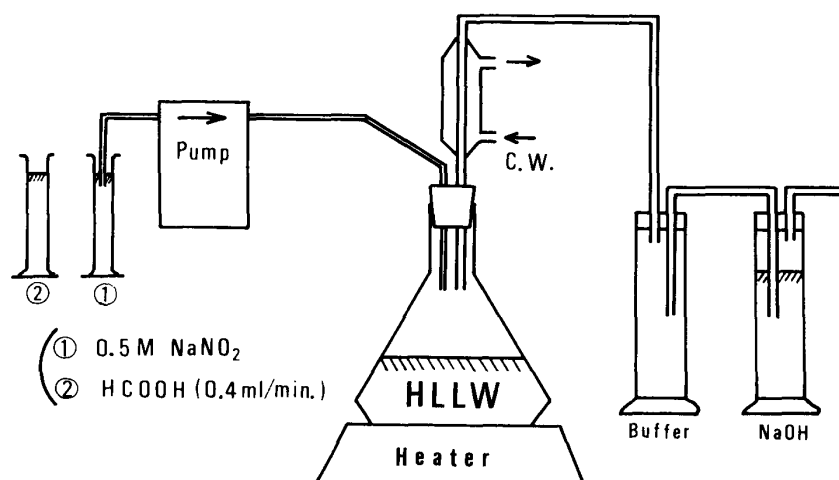


Fig.1 Experimental apparatus for the denitration of simulated HLLW.

## (2) ゼオライトのフッ化水素酸に対する耐酸性

ゼオライトとしては、合成ゼオライト A, X, Y およびモルデナイト、天然産のものとしては、シャバサイト、モルデナイトおよびクリノプチロライトの 7 種類を使用した。これらのゼオ

- 2) Nakamura, H.; Yamaguchi, I.; Kubota, M.: J. Nucl. Sci. Tech., **15** (1978), 760.
- 3) 山口五十夫, 中村治人, 天野 恕: JAERI-M, 6117 (1975).
- 4) Hild, W.; Drobniak, S.: KFK-1456 (1971), 26.
- 5) Bradley, R. F.; Goodlett, C. B.: DP-1299 (1972).

ライト (32~48メッシュ) 0.5g を  $10^{-4}$ ~3M HF 溶液 50ml に添加し,  $25^{\circ}\text{C}$  で24時間振とう後, 処理試料の粉末X線回折を測定し, セオライト構造の破壊および分解生成物について検討した.

### (3) セオライトの Cs, Sr の分配に及ぼす HF の影響

セオライト A および合成モルデナイト (32~48メッシュ) を, HF 濃度を  $10^{-4}$ ~1M まで変化させた Cs または Sr の RI 溶液 50ml に加え,  $25^{\circ}\text{C}$  で24時間振とうしたのち, 上澄液中の  $\gamma$  放射能を測定し, 次式により分配係数 ( $K_d$ ) を算出した. なお, トレーサとしては  $^{137}\text{Cs}$  および  $^{85}\text{Sr}$  (東北大核理研 LINAC で製造) を用い, キャリヤ濃度は Cs で 10ppm, Sr で 100ppm とした.

$$K_d = \frac{C_i - C_f}{C_f} \cdot \frac{V}{m} \text{ (ml/g)}$$

ここで  $C_i$  および  $C_f$  は振とう前後の上澄液中の  $\gamma$  放射能,  $V$  は溶液相の容積,  $m$  はセオライトの重量である.

### (4) 脱硝廃液からの Cs および Sr の選択的除去

Cs および Sr の選択的除去にはカラム法を用い, 主に漏出特性について検討した. 漏出実験は, Fig. 2 に示した装置を用いて行った. すなわち  $25^{\circ}\text{C}$  の一定温度に保持した外套付カラム (内径

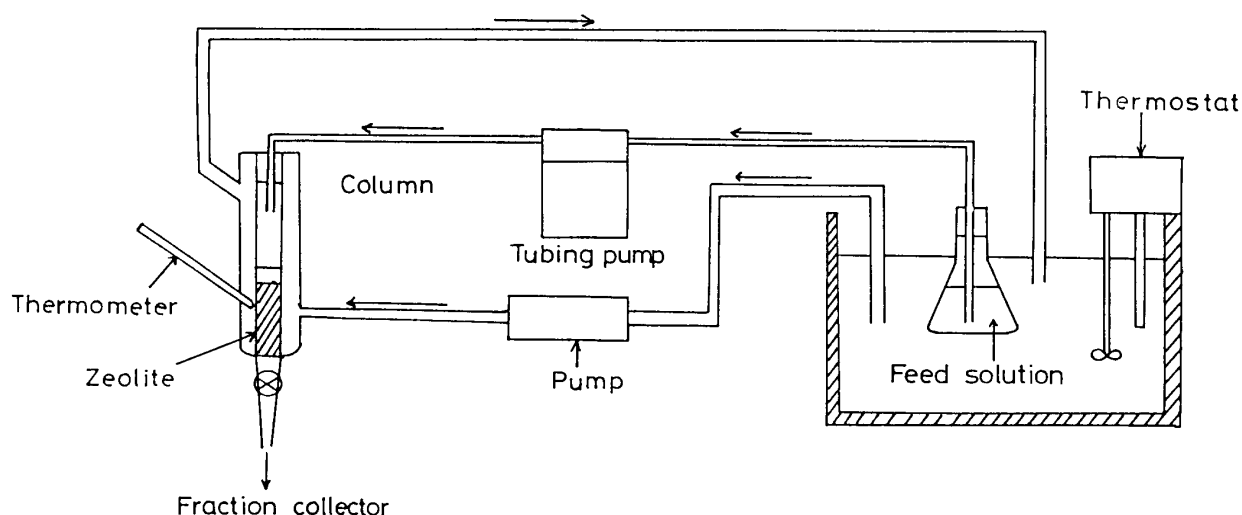


Fig. 2 Experimental apparatus for zeolite-column process.

8mm $\phi$ ×200mmL) に, セオライト (合成モルデナイトまたは A—Y 混合セオライト, 20~32メッシュ) を 3g 充填し,  $^{137}\text{Cs}$  もしくは  $^{85}\text{Sr}$  をトレーサーとして含む脱硝廃液 (約200ml) を一定流速 (SV=9.0) で流し, フラクションコレクターにより流出液を 3ml ずつ分取し,  $\gamma$  放射能を測定することにより漏出曲線を求めた. 脱硝廃液としては, HF が  $10^{-2}$ M 共存する模擬廃液を  $[\text{HCOOH}]/[\text{HNO}_3]=2.25\sim2.50$  で脱硝し, 沈殿をろ別した溶液を用いた. 漏出曲線からは漏出データとして, 漏出が開始するまでの流出液量である漏出点 (B. T. Vol.), 貫流交換容量 (B. T. Cap.), 全交換容量 (T. Cap.) およびカラム利用率 ( $U = \text{B. T. Cap.} / \text{T. Cap.}$ ) などを求めた.

## 3. 実験結果および考察

### (1) $10^{-2}$ M HF 共存下での15成分系模擬廃液の脱硝

Fig. 3 に  $[\text{HCOOH}]/[\text{HNO}_3]$  比を 1.0~2.5 とした場合の, 脱硝廃液の pH 変化を実線で示した. ギ酸添加量を増加させるに伴ない, 脱硝後の pH は上昇し, モル比 2.0 以上ではほぼ中性の脱

硝廃液が得られた。なお、中村ら<sup>23)</sup>の報告したHFを加えない場合の15成分系脱硝廃液のpH変化を破線で示したが、本実験の結果とほとんど差は認められず、HFが $10^{-2}$ M程度共存しても脱硝にあまり影響しないものと考えられる。なお、Fig.4 および Fig.5 に、残留硝酸イオンおよび

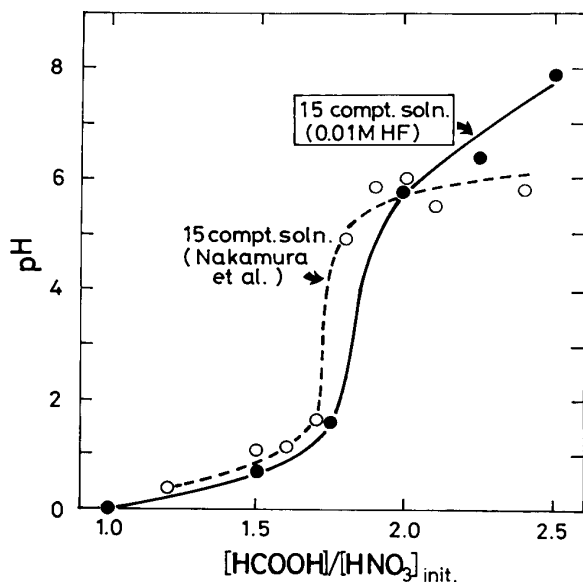


Fig. 3 Denitration of nitric acid solutions with formic acid.  
(15 compt. HLLW 50ml; Catalyzer  $\text{NaNO}_2$ )

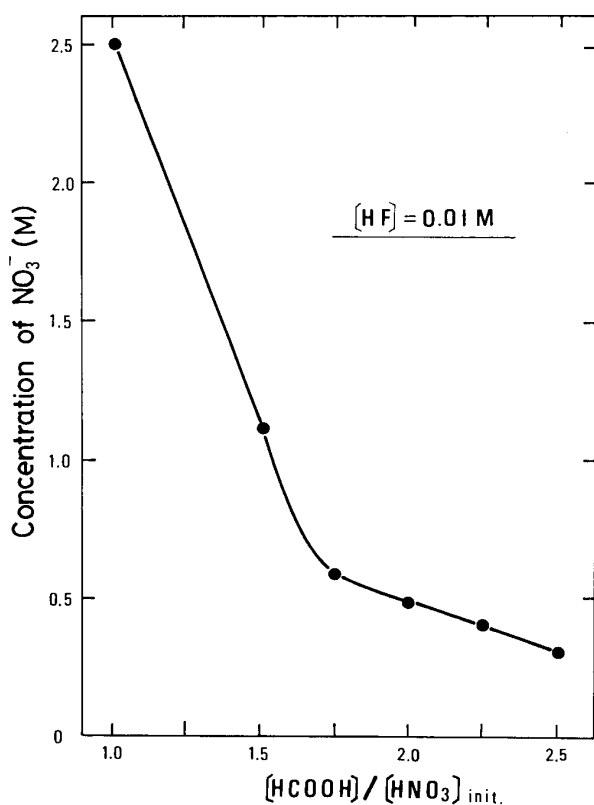


Fig. 4 Residual nitrate ion concentration.  
(15 compt. HLLW,  $[\text{HF}]_i = 0.01 \text{ M}$ )

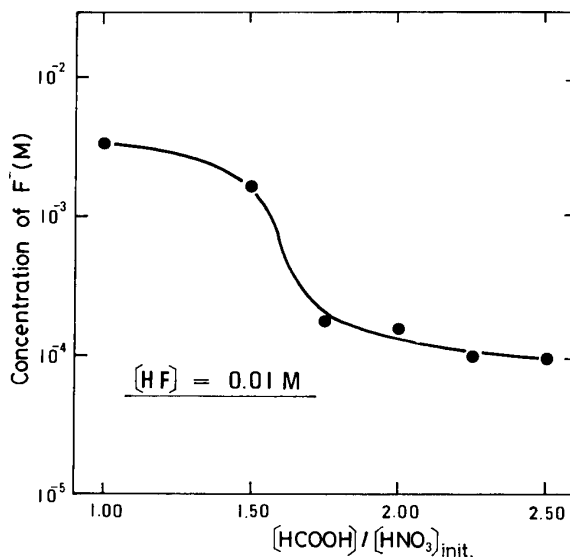


Fig. 5 Residual fluoride ion concentration.  
(15 compt. HLLW,  $[\text{HF}]_i = 0.01 \text{ M}$ )

残留フッ素イオン濃度の変化を示した。残留硝酸イオン濃度は、モル比1.75付近までは急激に低下し、それ以上ではゆるやかに低下する傾向が認められた。単純に  $2\text{N HNO}_3$  をギ酸で脱硝した場合には、残留硝酸イオン濃度はモル比の増加と共に急激に低下し、モル比2.0以上ではほぼ完全に分解される<sup>23)</sup>。このため、モル比1.75以下では主に  $\text{HNO}_3$  のギ酸による脱硝が進行しており、モル比が高くなると硝酸塩として添加した硝酸イオンの分解も起っているものと考えられる。なお、残留硝酸およびフッ素イオン濃度は、モル比2.25では初期濃度のそれぞれ13%および1%に低下している。

## (2) 1M HF 共存下での15成分系模擬廃液の脱硝

Fig.6 および Fig.7 に、 $[\text{HCOOH}]/[\text{HNO}_3]$  比が2.0~2.75での、HF初期濃度を1Mとした場合の、脱硝廃液のpH、残留フッ素イオン、残留酸濃度および残留硝酸イオン濃度を示した。 $10^{-2}$ M HF 共存の場合に比べ、ほぼ中性となる最適脱硝領域は若干シフトしており、モル比2.5以上であった。残留フッ素および硝酸イ

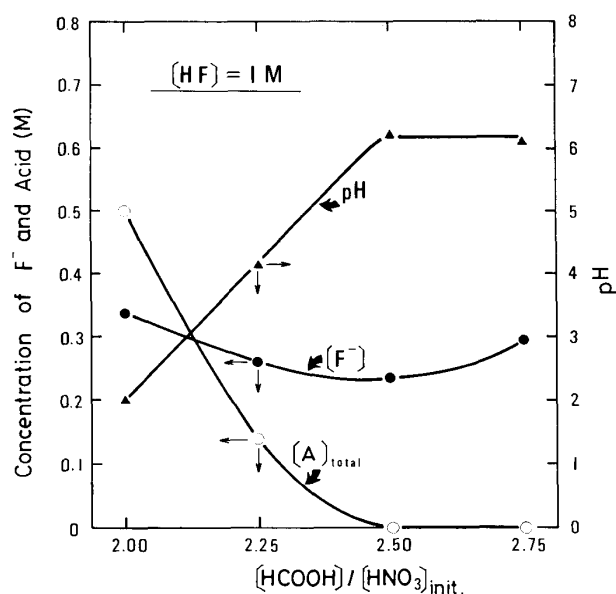


Fig. 6 Residual fluoride ion and hydrogen ion concentration.  
(15 compt. HLLW,  $[HF]_i = 1 \text{ M}$ )

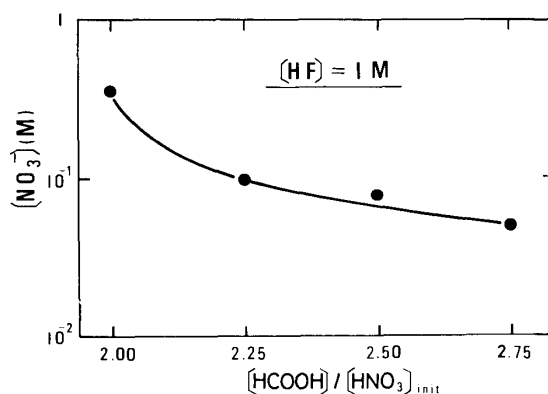


Fig. 7 Residual nitrate ion concentration.  
(15 compt. HLLW,  $[HF]_i = 1 \text{ M}$ )

オン濃度は、モル比2.25～2.75付近ではほとんど変化せず、モル比2.25の場合、残留硝酸イオン濃度は初期濃度（約3M）の3.3%程度にまで低下しており、HF が1M 共存した場合でも硝酸イオンの分解の程度はきわめて大きい。

### (3) 各種残留イオンと初期 HF 濃度との関係

Fig. 8 および Fig. 9 に、 $[HCOOH]/[HNO_3] = 2.25$  における、脱硝廃液の pH, 残留硝酸濃度および残留フッ素イオン濃度と初期 HF 濃度との関係を示した。脱硝廃液の pH および残留硝酸濃度は、初期 HF 濃度が  $10^{-4} \sim 5 \times 10^{-2} \text{ M}$  の領域ではほとんど変化せず（ $\sim 0.38 \text{ M}$ ），特に、脱硝廃液は pH 6 程度のほぼ中性溶液であり、最適脱硝領域と考えられる。一方、残留硝酸イオン濃度は、初期 HF 0.1M 付近から急激に低下しており、1M 共存した場合には相当量の硝酸イオンが分解されている。すなわち、初期 HF 濃度が低い場合には、ギ酸により  $HNO_3$  はほぼ完全に分解され、さらに硝酸塩として添加した硝酸イオンも一部分解されている。一方、初期 HF 濃度が 0.1M 以上では、かなりのフッ素イオンがフッ化物錯体の生成に消費されており、 $HNO_3$  の脱硝が加速されたものと考えられる。

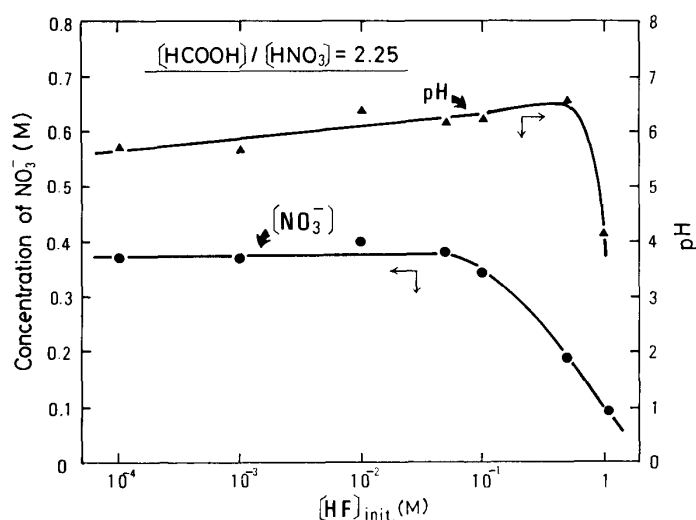


Fig. 8 Residual nitrate ion and hydrogen ion concentration.  
(15 compt. HLLW,  $[HCOOH]/[HNO_3]_{\text{init}} = 2.25$ )

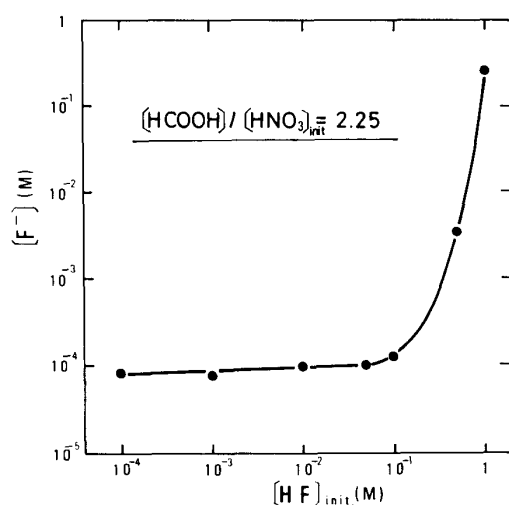


Fig. 9 Residual fluoride ion concentration.  
(15 compt. HLLW,  $[HCOOH]/[HNO_3]_{\text{init}} = 2.25$ )

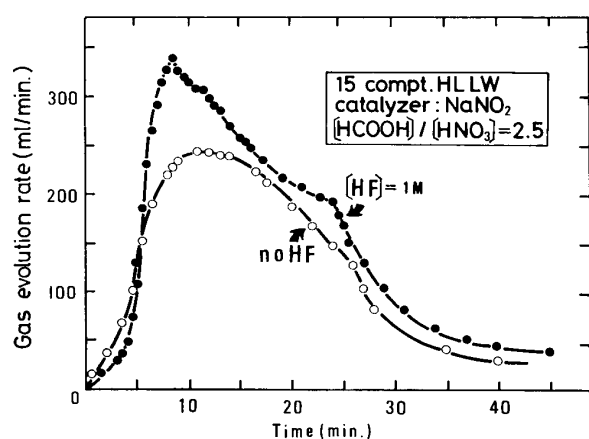


Fig. 10 Gas evolution rates.  
(15 compt. HLLW 50ml; Catalyst  
0.5M  $\text{NaNO}_2$ , 5ml;  $[\text{HCOOH}]/$   
 $[\text{HNO}_3]_{\text{init.}}=2.50$ ; Adding rate of  
 $\text{HCOOH}$  0.4ml/min.)

Fig. 11 に HF 処理による A 型ゼオライトおよび合成モルデナイトの X 線回折像の変化を示した。A 型ゼオライトでは、0.1M HF 処理まではゼオライト構造を保っている。しかし、1~3M では A 型ゼオライトの HF による分解生成物である  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$  (chiolite, 白雪石) が生成し、

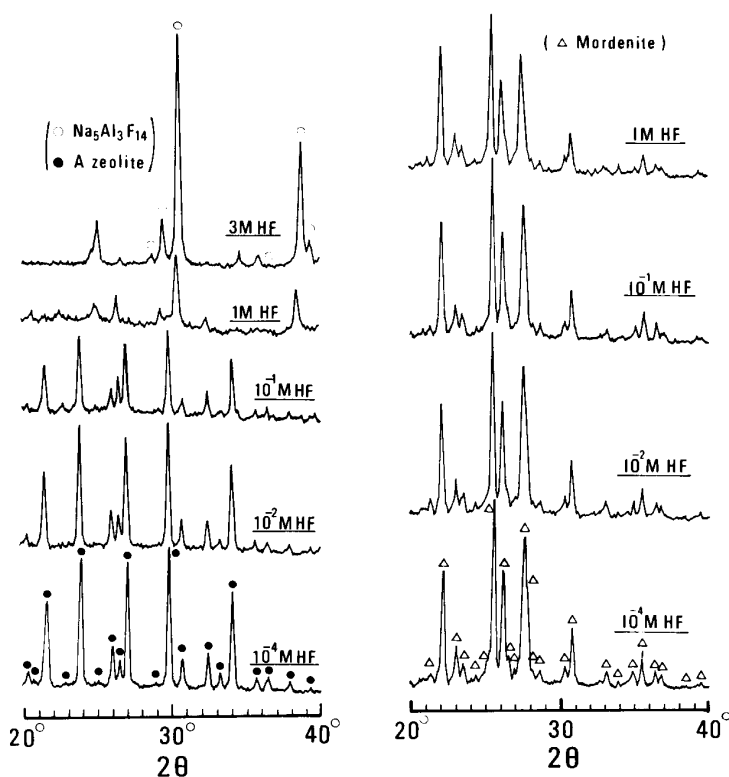


Fig. 11 X-ray diffraction patterns of A zeolite and synthetic mordenite treated with hydrofluoric acid.  
( $\text{CuK}\alpha$ , 30KVP, 10mA, Scale factor  $\times 2000$ )

残留フッ素イオンは、初期 HF 濃度 0.1M 程度まで  $10^{-4}\text{M}$  程度であり、添加したフッ素イオンは主にフッ化物錯体生成に消費されたものと考えられる。一方、初期 HF 濃度 1M の場合には、フッ素イオン濃度は 0.26M 程度まで低下しており、相当量のフッ素イオンがフッ化物錯体生成に消費されていることを示している。なお、Fig. 10 に示した様に、脱硝時の発生ガス量は HF を添加しない場合に比べて、1M HF 添加ではかなり増加しており、脱硝が加速されている。

(4) 各種ゼオライトの HF に対する耐酸性  
フッ素イオンを共存する脱硝廃液から Cs および Sr をゼオライトで除去する際には、ゼオライトの HF に対する耐酸性を検討しておくことが必要である<sup>6)</sup>。

HF 濃度の増加とともに結晶化は進行した。A型ゼオライト中の Al 分は chiolite に変化するが、Si 分は HF 処理により、 $\text{SiF}_4$  に変化し、さらにこれが水中に溶解して  $\text{SiF}_6^{2-}$  となるため、処理後試料を水洗した際に溶出したものと考えられる。

一方、合成モルデナイトの場合には、1M HF 処理までモルデナイト構造がほぼ完全に保たれている。しかし、3M 処理ではゼオライト中の Si および Al 分はほとんど溶出しており、X線回折に必要な試料を得ることができなかった。このように、A型と異って chiolite の生成が認められない原因としては、Si/Al 比が大きく、A型に比べて Al 分が少ないことによるものと考えられる。

各種ゼオライトを用いて、HF 処理後の X線回折を行い、その最強ピーク高さの HF 濃度による変化を Fig. 12 に示した。A、XおよびY型ではほぼ同様の傾向が認められ、1M HF 処理でゼオライト構造が破壊され、分解生成物である chiolite が生成し、3M HF 処理でその結晶化が進行した。一方、合成モルデナイト、天然モルデナイトおよびクリノプチロライトは、いずれも 1M HF まではゼオライト構造を保つが、3M HF では完全に破壊される。シャバサイトは Si/Al 比が 2.0 であり、化学組成は A、XおよびY型に近く、1M HF でほぼゼオライト構造は破壊されるが、chiolite の生成は認められなかった。HF に対する耐酸性は合成モルデナイト、天然モルデナイトおよびクリノプチロライトが優れているが、HF 濃度が  $10^{-2}\text{M}$  以下であれば、ほとんどのゼオライトにおいてその構造変化は認められず、いずれも使用可能であることがわかった。

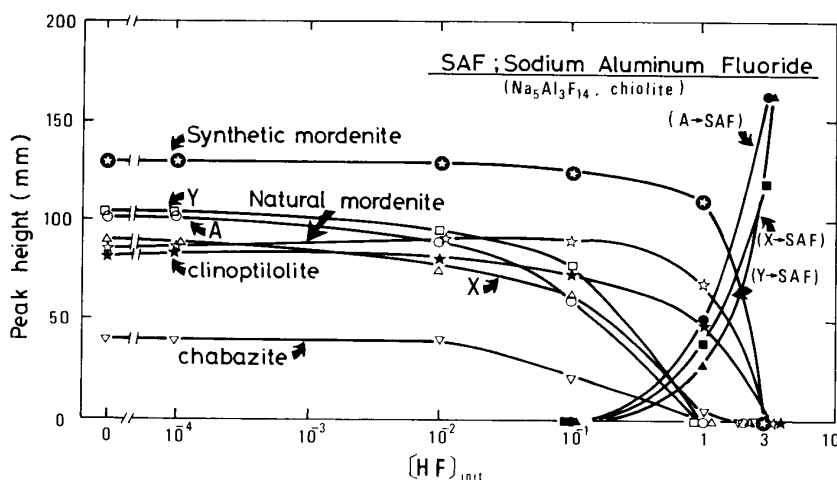


Fig. 12 X-ray diffraction peak height of various zeolites treated with hydrofluoric acid.  
(CuK $\alpha$ , 30KVP, 10mA, Scale factor  $\times 2000$ )

#### (5) ゼオライトへの Cs および Sr の分配に及ぼす HF の影響

Fig. 13 に A型および合成モルデナイトへの Cs, Sr の分配に及ぼす HF 濃度の影響について示した<sup>7)</sup>。Cs の分配においては、いずれのゼオライトも  $10^{-3}\text{M}$  までは  $K_{\text{Cs}}$  が  $10^4$  程度のきわめて高い値が得られたが、 $10^{-3}\text{M}$  以上では分配係数は急激に低下した。Sr の分配では、 $10^{-3}\text{M}$  程度までは A型では  $K_{\text{Sr}}$  は  $10^3$  程度であった。しかし、Cs の場合とは異なり、HF 濃度が増すにつれて  $K_{\text{Sr}}$  は低下せず、逆に  $10^{-2}\text{M}$  付近で極小値を示し、HF 濃度の増加とともに  $K_{\text{Sr}}$  値が増加する特異な挙動が認められた。この原因は、HF  $10^{-2}\text{M}$  以上では  $\text{SrF}_2$  の沈殿が生成するため、見掛け上  $K_{\text{Sr}}$  が大きくなったことによるものと考えられる。

7) 三村 均, 菅野卓治: 選研彙, 34 (1978), 85.



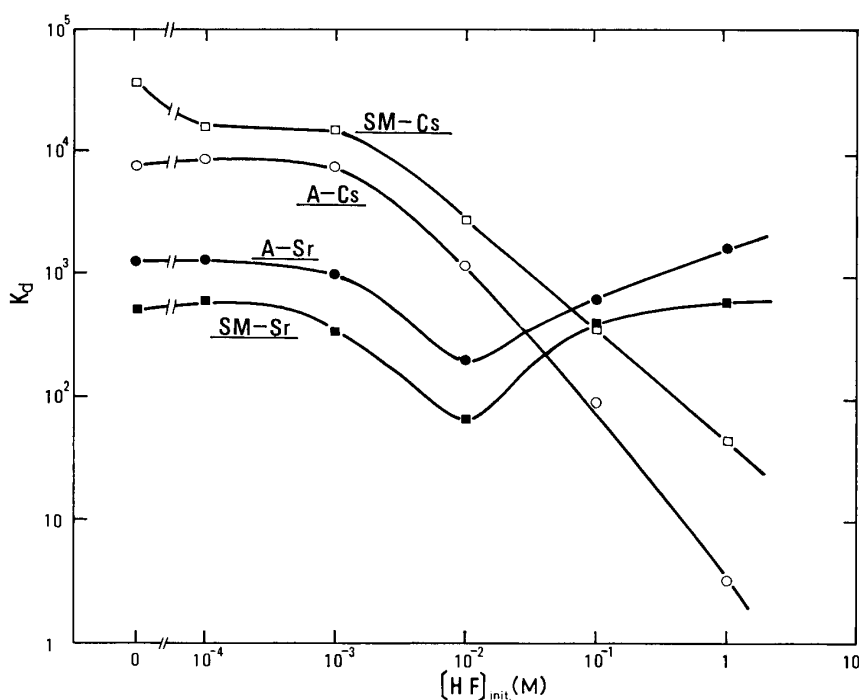


Fig. 13 Effect of HF concentration on the distribution of Cs and Sr into A and synthetic mordenite (SM).  
(Zeolite 32~48mesh, 0.5g; Soln. Cs 10ppm, Sr 100ppm, 50ml; shaken at 25°C for 24hrs.)

#### (6) 脱硝廃液からの Cs および Sr の選択的除去

$10^{-2}\text{M}$  HF 共存下での最適脱硝領域が  $[\text{HCOOH}]/[\text{HNO}_3]=2.0$  以上であることから, 実験にはモル比 2.25~2.50 で脱硝した廃液 200ml を用いた. 沈殿物を除いたこの脱硝廃液を, 合成モルデナイトもしくは A 型—Y 型混合ゼオライトを充填した各カラムに導入し, Cs および Sr の漏出特性について検討した<sup>8)~12)</sup>. Fig. 14 および Fig. 15 は Cs および Sr の漏出曲線と流出液の pH

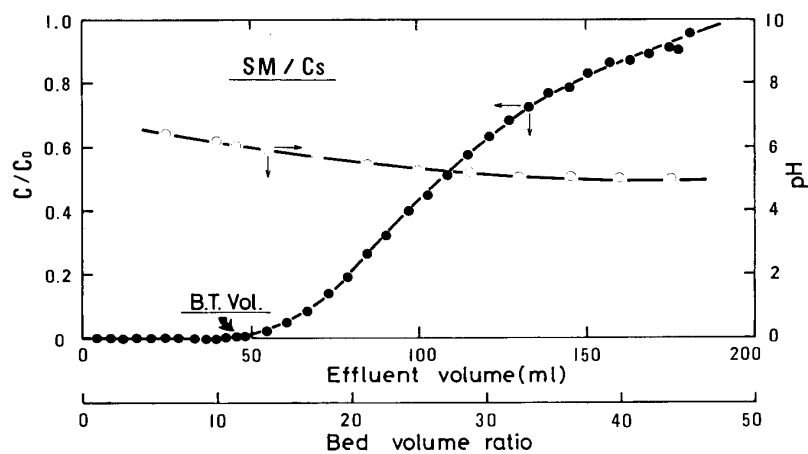


Fig. 14 Break-through property of Cs in synthetic mordenite (SM).  
(Zeolite 20~32 mesh, 3.00g; Feed soln. Denitrated HLLW 200ml, pH 4.97;  $[\text{HF}]_i=10^{-2}\text{M}$ ; Tracer  $^{137}\text{Cs}$ , 15000cpm/ml; Column temp. 25°C; S. V. 9.0)

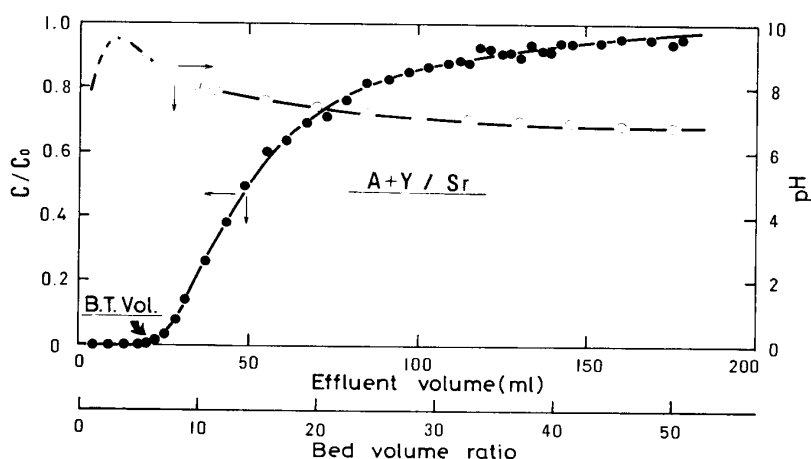


Fig. 15 Break-through property of Sr in A+Y (1:1) zeolite.  
(Mixed zeolite, A(Baylith)+Y(1:1), 20~32mesh, 3.00g;  
Feed Soln. Denitrated HLLW, 200ml, pH 3.67;  
[HF]<sub>i</sub>=10<sup>-2</sup>M; Tracer <sup>85</sup>Sr, 6000cpm/ml; Column temp.  
25°C; S. V. 9.0)

変化を示し、Table 2は漏出曲線から得られた漏出データを示した。合成モルデナイトカラムにおける Cs の漏出特性はきわめて良好であり、漏出データも貫流交換容量 55.7meq./100g ゼオライト、全交換容量 140meq./100g ゼオライトおよびカラム利用効率39.8%ときわめて高く、フッ素イオンが存在しない場合<sup>10)</sup>とほぼ同程度の値が得られた。一方、Sr の漏出特性に関しては、著者らはすでに15成分系脱硝模擬廃液を用いた単独ゼオライトによる漏出試験で、最初から漏出する結果を得ているが<sup>11)</sup>、A+Y型混合系(1:1)でかなりの好結果(漏出容積 22ml、貫流交換容量 24.2meq./100g ゼオライト)が得られたことから、さらに混合ゼオライトカラムを検討することにより、脱硝廃液から Sr を効率よく除去できる可能性を見出した<sup>12)</sup>。

Table 2 Break-through data of Cs and Sr in denitrated HLLW.

B. T. Data	SM/Cs	A+Y/Sr
B. T. Vol. (ml)	45	22
B. T. Cap. (meq./100g. z)	55.7	24.2
T. Cap. (meq./100g. z)	140	70.8
U(%)	39.8	34.2

#### 4. 結 論

模擬廃液の HF 共存下での脱硝時における各種残留イオン濃度の変化について検討した。その結果、10<sup>-2</sup>M HF 共存下では、[HCOOH]/[HNO<sub>3</sub>] 2.0 以上、1M 共存で2.5以上が最適脱硝領域と考えられ、pH 6 程度のほぼ中性の脱硝廃液が得られた。モル比 2.25 で初期 HF 濃度を変化させた場合には、10<sup>-4</sup>~10<sup>-1</sup>M 程度までは pH および残留イオン濃度に変化なく、フッ素の影響が認められないが、それ以上ではかなりの量のフッ素イオンがフッ化物錯体生成に消費され、さらに pH および残留硝酸イオン濃度も低下する傾向が認められた。さらに HF に対するゼオライト

- 8) 三村 均, 福森 充, 大谷登蔵, 菅野卓治: 選研彙, **35** (1979), 19.
- 9) 三村 均, 木村敏也, 菅野卓治: 選研彙, **37** (1981), 145.
- 10) 三村 均, 木村敏也, 菅野卓治: 選研彙, **37** (1981), 153.
- 11) 木村敏也, 三村 均, 菅野卓治: 東北大核理研報告, **15** (1982), 120.
- 12) 三村 均, 木村敏也, 菅野卓治: 東北大核理研報告, **16** (1983), 110.

の耐酸性および Cs と Sr の分配等の基礎実験をふまえて、脱硝廃液からのゼオライトによる Cs と Sr の選択的除去に関して検討した。その結果、Cs は合成モルデナイトにより交換吸着量 140 meq./100g ゼオライで除去することができ、Sr については混合ゼオライトを用いることにより、漏出特性を向上できることが認められた。以上のことから、群分離の初期工程における Cs と Sr の除去にゼオライトカラムの利用が有効と考えられる。

この研究の一部は科学研究費補助金（エネルギー特別研究（エネルギー）57040005）によって行われた。